



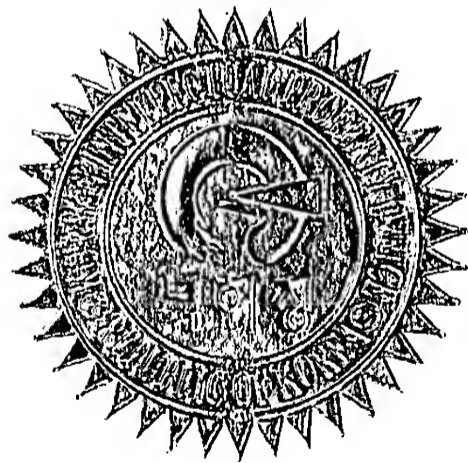
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0028065
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 01일
Date of Application MAY 01, 2003

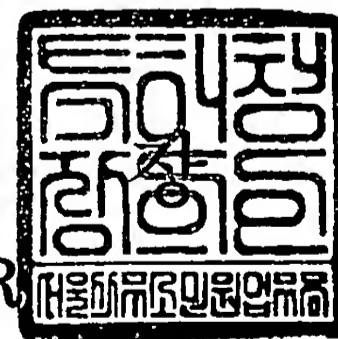
출원인 : 한국원자력연구소 외 1명
Applicant(s) KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE, et al.



2003 년 09 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.01
【발명의 명칭】	텅스텐 금속망을 함유한 핵연료 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	NUCLEAR FUEL BODY INCLUDING TUNGSTEN NETWORK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	한국원자력연구소
【출원인코드】	3-1998-007760-9
【출원인】	
【명칭】	한국수력원자력 주식회사
【출원인코드】	1-2001-015087-2
【대리인】	
【성명】	이원희
【대리인코드】	9-1998-000385-9
【포괄위임등록번호】	2002-039963-1
【포괄위임등록번호】	2001-025055-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송근우
【성명의 영문표기】	SONG, Kun Woo
【주민등록번호】	570820-1449019
【우편번호】	305-353
【주소】	대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	680524-1143216
【우편번호】	305-353
【주소】	대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김건식

【성명의 영문표기】

KIM, Keon Sik

【주민등록번호】

620213-1903711

【우편번호】

305-353

【주소】

대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

강기원

【성명의 영문표기】

KANG, Ki Won

【주민등록번호】

571026-1401012

【우편번호】

305-353

【주소】

대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김종헌

【성명의 영문표기】

KIM, Jong Hun

【주민등록번호】

610106-1471217

【우편번호】

305-353

【주소】

대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정연호

【성명의 영문표기】

JUNG, Youn Ho

【주민등록번호】

511028-1408412

【우편번호】

305-353

【주소】

대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소

【국적】

KR

【우선권주장】**【출원국명】**

KR

【출원종류】

특허

【출원번호】 10-2002-0074805
【출원일자】 2002.11.28
【증명서류】 미첨부
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
이원희 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 9 면 9,000 원
【우선권주장료】 1 건 26,000 원
【심사청구료】 19 항 717,000 원
【합계】 781,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 텅스텐 금속이 핵연료 물질의 내부에 망 형태를 유지하며 상기 망이 핵연료 물질로 구성된 소결체 내부의 전체 또는 일부 영역에 형성된 핵연료소결체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 핵연료소결체의 내부에 열전도성이 우수한 텅스텐 금속망을 함유하여 핵연료소결체의 열전도도를 향상시킬 수 있어 원자로 연소 중 핵연료의 온도를 감소시키며 이로 인해 원자로의 안전성을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 2

【색인어】

핵연료소결체, 텅스텐 금속망, 열전도도, 우라늄산화물

【명세서】

【발명의 명칭】

텅스텐 금속망을 함유한 핵연료 및 그 제조방법{NUCLEAR FUEL BODY INCLUDING TUNGSTEN NETWORK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에서 제공하는 우라늄산화물 소결체의 내부를 나타낸 광학현미경 사진이며,

도 2는 본 발명에 의한 텅스텐 금속망을 함유한 우라늄산화물 소결체를 나타낸 광학현미경 사진이며,

도 3은 본 발명에 의한 텅스텐 입자가 균일하게 분산된 예비 소결체를 나타낸 광학현미경 사진이며,

도 4는 본 발명에서 사용하는 산화성기체의 산소분압을 나타내는 그래프이며,

도 5는 본 발명에서 예비 소결체를 산화성기체 분위기에서 열처리하여 얻어진 액상의 텅스텐 산화물이 결정립계를 따라 연결되어 펼쳐진 액상망을 함유한 예비소결체를 나타낸 광학현미경 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <6> 본 발명은 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 텅스텐 금속이 핵연료 물질의 내부에 망 형태를 유지하며 상기 망이 소결체 내부의 전체 또는 일부 영역에 형성된 핵연료소결체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- <7> 원자력발전은 핵분열에 의해서 발생하는 열을 이용하는 것으로, 핵연료 물질로 이루어진 수십~수백 개의 소결체를 지르코늄 합금 피복관에 넣고 양끝을 밀봉 용접해서 연료봉(fuel rod)을 제조하고, 연료봉을 수십~수백 개씩 묶어서 하나의 다발을 제조한다. 이러한 다발이 경수형 및 중수형 원자로에 장전되어 사용되며 소결체에서 발생한 열은 소결체를 거쳐서 피복관을 통해서 연료봉 주위를 흐르는 냉각수로 전달된다.
- <8> 핵연료는 산업적으로 이용 가능한 핵연료 물질인 우라늄(Uranium, U), 플루토늄(Plutonium, Pu) 또는 토륨(Thorium, Th) 등의 산화물을 단독 또는 혼합한 물질을 성형 및 소결하여 제조된 원주형 또는 구형 소결체를 사용하고 있다. 소결체 재료는 대부분 이산화우라늄(UO_2)을 사용하며, UO_2 에 Pu, Th, Gd의 산화물과 같은 다른 핵연료 물질을 하나 이상 첨가하여 사용한다. 구체적으로 $(U,Pu)O_2$, $(U,Th)O_2$, $(U,Gd)O_2$, $(U,Pu,Gd)O_2$ 또는 $(U,Th,Pu)O_2$ 가 사용한다.

- <9> 가장 널리 사용되는 핵연료는 우라늄산화물 소결체로서, 우라늄산화물 분말을 출발물질로 하여 여기에 윤활제를 첨가·혼합하고 약 1 톤(ton)/cm² 압력으로 예비 성형하여 슬러그(slug)를 제조하고, 상기 슬러그를 파쇄하여 과립(granule)을 제조한다. 얻어진 과립에 윤활제를 첨가·혼합하고 압축 성형하여 약 50 % TD(이론밀도)를 갖는 성형체(green pellet)를 만든 후 상기 성형체를 수소함유 기체 분위기에서 가열하여 1600~1800℃ 온도로 2~4 시간 동안 유지함으로써 소결한다. 상기 공정으로 제조한 우라늄산화물 소결체는 원주형이고 밀도가 이론밀도의 95 %이다. 이러한 소결체의 내부 미세조직은 도 1에 나타낸 바와 같다. 도 1을 보면 소결체의 내부는 다각형 모양의 결정립(grain)으로 구성되며 그 직경크기는 3~20 μ m 이다.
- <10> 또한 (U,Pu)O₂ 또는 (U,Th)O₂ 소결체는 플루토늄 산화물 또는 토륨 산화물 분말을 우라늄 산화물 분말에 혼합한 후 우라늄 산화물 제조방법과 유사한 방법으로 제조하며, 가연성흡수 연료인 (U,Gd)O₂ 소결체는 가돌리니아 산화물 분말을 우라늄산화물 분말에 혼합한 후 우라늄 산화물 제조방법과 유사한 방법으로 제조한다. 또한 핵연료소결체의 결정립을 성장시키기 위해서 Nb, Ti, Si, Mg 및 Al로 이루어진 산화물 중 선택된 하나 이상을 우라늄산화물에 첨가하여 핵연료로 사용한다.
- <11> UO₂는 용융점이 높고 냉각수와 반응이 적다는 장점 때문에 핵연료 재료로 널리 사용되고 있으나, UO₂ 재료는 사용온도 범위에서 열전도도가 2~5 W/m K로서 상당히 낮다는 단점이 있다. 핵연료 재료의 열전도도가 낮으면 핵분열에 의해서 생산된 열이 냉각수까지 빨리 전달되지 못하게 되므로, 소결체가 냉각수 보다 매우 높은 온도를 갖게 된다. 소결체의 온도는 중심이 가장 높고 표면이 가장 낮으며, 소결체 표면과 소결체 중심온도의 차이는 열전도도에 반비례한다. 따라서, 열전도도가 낮을수록 소결체 중심온도가 높아지게 되며, 정상적으로 연소하

는 핵연료봉에서 소결체 중심온도는 1000~1500℃ 범위에 있고, 사고 시에는 UO_2 의 용융온도인 2800℃ 보다 높아질 수도 있다.

<12> 핵연료소결체는 온도가 높은 상태에 있기 때문에, 온도에 의존하는 모든 반응은 가속되고 따라서 재료성능이 저하되며, 특히 연소도가 높아질수록 성능 저하가 심해진다. 또한 소결체가 높은 온도 상태에 있으면 여러 가상 원자로사고에서 안전성에 대한 여유도(margin)을 감소시키는 결과를 낳는다. 예를 들어, 냉각재 상실사고에서는 사고직전 핵연료의 온도가 높을수록 여유도가 작아진다. 또한 연료봉 출력이 급상승하는 사고의 경우, 소결체의 열전도도가 나빠서 중심온도가 UO_2 용융점보다 높아질 수 있다. 이것을 방지하기 위해서 출력에 상당한 제한을 가하게 되므로 높은 출력을 낼 수가 없게 된다.

<13> $(U,Pu)O_2$, $(U,Gd)O_2$ 또는 $(U,Th)O_2$ 는 UO_2 보다 열전도도가 나쁘거나 비슷한 정도이다. $(U,Gd)O_2$ 는 특히 열전도도가 UO_2 에 비해서 많이 떨어지므로, 동일한 출력을 내고 있다면 $(U,Gd)O_2$ 소결체가 UO_2 소결체보다 온도가 매우 높아지게 된다. 이것을 방지하기 위해서는 $(U,Gd)O_2$ 소결체의 출력을 낮추어야 하고 따라서 경제적으로 손실이 된다.

<14> 이에, 본 발명자들은 핵연료소결체의 열전도도가 낮은 단점을 해결하기 위한 것으로, 핵연료소결체보다 열전도도가 높고 용융점이 높은 텅스텐 금속망을 소결체 내부에 형성시켜 핵연료소결체를 제조하였으며, 상기 핵연료소결체는 텅스텐 금속망을 통하여 핵연료소결체의 열전도도를 향상시켜 원자로 연소 중 핵연료의 온도를 감소시킬 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 본 발명의 목적은 열전도도가 향상된 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <16> 상기 목적을 달성하기 위해서,
- <17> 본 발명은 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체 및 그의 제조방법을 제공한다.
- <18> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <19> 본 발명은 핵연료 물질의 결정립과 텅스텐 금속망으로 이루어진 핵연료 소결체를 포함한다. 구체적으로 상기 핵연료소결체는 핵연료 물질의 결정립 사이에 텅스텐이 연결되어 존재하는 구조를 갖으며, 상기 핵연료 물질의 결정립이 텅스텐으로 이루어진 금속망에 의해 서로 연결된 구조를 가지고 있다(도 2 참조).
- <20> 도 2에서 보는 바와 같이, 텅스텐 금속망이 우라늄산화물 소결체의 결정립(grain) 사이(결정립계)에 연속적으로 길게 뻗어 있어 열전도를 위한 통로 역할을 하게 된다. 2차원 사진에서 선으로 나타나는 금속망은 실제 3차원에서는 면을 의미하고, 2차원 사진에서 다각형으로 보이는 결정립은 실제 3차원에서는 다면체로서, 금속 텅스텐은 다면체 결정립의 면을 둘러싸고 있는 판재의 형태를 갖는다. 텅스텐 금속망이 완전하게 형성되면 다면체 텅스텐 안에 핵연료 물질이 들어있고 이 텅스텐 다면체가 연속적으로 모여서 하나의 소결체를 이루게 된다. 이러한 텅스텐 다면체의 크기는 결정립 크기와 일치하게 된다.

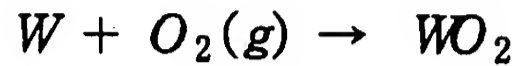
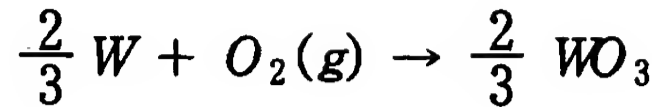
- <21> 핵연료 물질의 결정립 크기는 제조방법의 조건에 의해서 영향을 받는다. 특히 핵연료 물질에 첨가제를 첨가하면 결정립이 커지게 된다. 첨가제로는 Nb, Ti, Al, Si 또는 Mg의 산화물을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에서 제공하는 핵연료소결체의 결정립의 크기 직경은 2차원 사진에서 5~500 μm 범위에 있으며, 따라서 텅스텐 금속망의 하나의 직경은 5~500 μm 크기를 갖으며, 텅스텐 통로의 두께는 2차원적으로 0.1~20 μm 이 바람직하다.
- <22> 소결체 결정립이 크면 금속망을 형성하는데 필요한 텅스텐 양이 상대적으로 적게 필요하며, 결정립 사이 통로의 두께를 증가시키면 텅스텐 양이 따라서 증가된다. 텅스텐 양이 소결체 안에서 많아지면, 소결체 내에 핵연료 물질의 양이 감소하게 되고 핵연료소결체의 단위체적당 발생 가능한 열이 감소하므로 핵연료의 경제성이 떨어지게 된다. 이에, 가능한 한 작은 양의 텅스텐을 사용하면서 열전도도를 높이는 것이 경제적이다. 본 발명에서 핵연료소결체 내 텅스텐 함량이 0.2~50 중량%이 바람직하다.
- <23> 텅스텐은 용융점은 3400 $^{\circ}\text{C}$ 이고 우라늄산화물의 용융점은 2800 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 텅스텐은 용융점이 높기 때문에 선정된 것으로서, 텅스텐의 용융점을 크게 떨어뜨리지 않는 범위에서 텅스텐에 다른 금속원소가 약 10 중량% 이내에서 첨가될 수 있다.
- <24> 본 발명에서 제공하는 핵연료소결체는 핵연료 물질과 텅스텐 금속망으로 구성되는 특징이 있고, 상기 핵연료 물질은 우라늄산화물; 또는 우라늄산화물에 가돌리늄 산화물, 플루토늄 산화물 및 토륨 산화물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 산화물이 포함된 물질을 사용한다. 텅스텐이 망 상태로 연결되지 못하고 입자 상태로 분산되어 있으면 텅스텐은 열전도도의 통로가 되지 못하게 된다. 본 발명에서는 입자 상태로 분산된 텅스텐을 배제하고, 텅스텐이 연결된 금속망을 함유한 것을 특징으로 한다.

- <25> 본 발명의 핵연료소결체는 핵연료물질에서 발생한 열이 두 단계로 나누어 방출된다. 결정립 안에서 우라늄의 핵분열에 의해서 열이 발생하면, 열은 우라늄산화물을 통해서 인접한 텅스텐 금속망까지 흐르고(1 단계), 열전도도가 상대적으로 높은 텅스텐 금속망을 통해서 열이 대부분 전달되며, 텅스텐 금속망은 소결체 전체에 걸쳐서 모든 방향으로 연결되어 있기 때문에 소결체 중심에서 발생한 열이 텅스텐 망을 통해서 소결체 표면까지 흐르게 된다(2 단계). 텅스텐의 열전도도는 우라늄산화물보다 약 25배 정도 크기 때문에 본 발명에서 제공하는 소결체는 열전도도가 향상된다.
- <26> 텅스텐 금속망의 통로는 3차원적으로 면으로 이루어져 있기 때문에, 면의 일부가 손상되더라도 텅스텐 통로를 통한 열전달은 크게 감소하지 않으며, 한 면이 통째로 손상되어도 인접한 다른 면을 통해서 열이 전달될 수 있어 텅스텐 통로가 일부 손상되더라도 다른 통로를 통해서 열전달이 가능하며, 열전도도를 유지할 수 있다.
- <27> 본 발명의 핵연료소결체는 텅스텐 금속망을 핵연료소결체의 전부 또는 일부 영역에 함유할 수 있다. 텅스텐 금속망을 핵연료소결체의 일부 영역에만 형성시켜도 상기 금속망이 퍼져 있는 영역에서는 열전도도가 높아지므로 종래의 핵연료소결체보다는 상대적으로 열전도도가 향상된다. 또한 원주형 핵연료소결체가 원자로에서 사용될 때 내부에서 발생하는 열이 반경방향으로 흐르게 되어 소결체의 내부온도가 높고 표면온도가 낮다. 원주형 핵연료소결체의 외부 링(ring)과 내심(cylinder)을 구분하여 내심에만 텅스텐 금속망을 함유하고 외부 링에는 금속망이 없는 핵연료소결체가 가능하고, 반대로 외부 링에만 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체도 가능하다.

- <28> 종래 핵연료소결체는 열전도도가 낮으므로 이것을 보상하기 위해서 열전도도를 조금이라도 떨어뜨리는 원인들을 철저하게 규제하고 있는데, 본 발명의 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체는 열전달이 텅스텐 금속망을 통해서 일어나기 때문에 핵연료물질의 산소 대 우라늄의 비가 더 높아지고 밀도가 떨어져도 소결체의 열전도도는 상대적으로 영향을 적게 받아 핵연료물질의 산소 대 우라늄 비 및 밀도가 종래 핵연료소결체보다는 좀더 넓은 범위에서 사용될 수 있는 장점이 있다.
- <29> 또한, 본 발명은 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체의 제조방법을 포함한다.
- <30> 구체적으로, 핵연료 분말 및 텅스텐 또는 텅스텐 산화물로 이루어진 성형체를 제조하는 단계(단계 1);
- <31> 상기 성형체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 텅스텐 입자가 분산된 예비 소결체를 제조하는 단계(단계 2);
- <32> 상기 예비소결체를 산화성기체 분위기에서 가열하여 예비소결체에 텅스텐산화물의 액상망을 형성하는 단계(단계 3); 및
- <33> 상기 액상망이 형성된 예비소결체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 고상의 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체를 제조하는 단계(단계 4)로 이루어진 핵연료소결체의 제조방법을 포함한다.
- <34> 상기 핵연료소결체는 단계 1의 소결체 제조방법에 따라 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다.

- <35> (1) 첫째로, 단계 1에서 핵연료 분말에 0.2~50 중량% 텅스텐 분말 또는 텅스텐 산화물 분말을 첨가하고 혼합하여 혼합분말을 제조한 후 상기 혼합분말을 압축성형하여 성형체를 제조한다. 상기 핵연료 분말은 우라늄산화물; 또는 우라늄산화물에 가돌리늄 산화물, 플루토늄 산화물 및 토륨 산화물로 이루어진 그룹 중 선택된 하나 이상의 산화물이 포함된 것을 사용하며, 상기 텅스텐 분말은 순수 텅스텐 또는 텅스텐 함량이 90 중량% 이상인 합금인 것을 사용한다.
- <36> 단계 2에서 상기 얻어진 성형체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 예비 소결체를 제조한다. 이때, 가열온도는 1,100~2,000℃가 바람직하며, 상기 환원성 기체는 텅스텐 산화물을 텅스텐으로 환원시키는 것으로 수소기체를 사용하거나; 수소기체에 질소, 불활성기체, 이산화탄소, 일산화탄소 및 수증기로 이루어진 그룹 중 선택된 한 개 이상의 기체를 혼합한 혼합기체를 사용한다.
- <37> 핵연료 분말이 우라늄산화물일 경우, 예비 소결체의 내부는 UO_2 매트릭스(matrix)에 금속 텅스텐이 입자 형태로 균일하게 분산된 조직을 갖는다(도 3 참조). 상기 예비소결체는 텅스텐이 입자 형태로 분산되어 존재하기 때문에 텅스텐이 열전도의 통로가 되지 못하므로 열전도도가 별로 높아지지 않는다.
- <38> 단계 3에서 상기 예비소결체를 산화성기체 분위기에서 가열하여 예비소결체 내에 존재하는 텅스텐을 텅스텐산화물(WO_3)로 산화시키고 동시에 예비소결체에 텅스텐산화물의 액상망을 형성한다. 이때, 가열온도는 1,100~1,800℃이며, 상기 산화성기체는 "산소 분압"을 제어한 기체로서 산소분압은 텅스텐을 텅스텐 산화물 (WO_3)로 변하게 하는 값 이상이어야 한다. 상기 산소분압은 텅스텐 산화반응의 자유에너지로부터 구하며, 텅스텐 산화물은 WO_3 및 WO_2 가 존재하며 산화반응은 하기 반응식 1과 같다.

<39> 【반응식 1】



<40> 상기식에서, 각 반응의 Gibbs 자유에너지($\Delta G^0(T)$)와 산소분압과의 관계는 하기 반응식 2와 같다.

<41> 【반응식 2】

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2}$$

<42> (상기식에서, $\Delta G^0(T)$ 는 깁스(Gibbs) 자유에너지이며, R은 기체상수이며, T는 절대온도이며, K는 반응상수이며, P_{O_2} 는 평형산소분압을 나타낸 것이다.)

<43> Gibbs 자유에너지($\Delta G^0(T)$)는 일반적으로 온도의 함수로 알려져 있으므로, $RT \ln P_{O_2}$ 를 구할 수 있다. $RT \ln P_{O_2}$ 로부터 평형산소분압을 구하여 온도에 따라서 도 4에 도시하였다. 특정온도에서 열처리할 때, 도 4에 나타낸 W와 WO_3 사이 반응의 평형산소분압 보다 높은 산소분압을 갖는 산화성기체를 사용하면 WO_3 를 만들 수 있다. WO_3 는 약 1480°C 이상의 온도에서 용융되므로, WO_3 형성에 필요한 산소분압보다 높은 값을 갖는 산화성기체를 사용하고 온도를 1480°C 이상으로 하면 액상의 WO_3 를 얻는다. 따라서 이 열처리 조건에서는 액상의 WO_3 가 우라늄산화물의 결정립계를 따라서 침투하면서 퍼져나가 액상의 망이 형성되고, 이러한 현상은 소결체의 내부조직으로 확인할 수 있다(도 5 참조). 도 5에서 보는 바와 같이, 다각형 결정립과 결정립 사이에 WO_3 가 형성된 것을 볼 수 있고, 따라서 액상 망이 소결체 내부에 형성되었다고 할 수 있다.

- <44> 한편, 1480℃ 이하의 온도에서도 WO_3 가 형성되면 이것들이 우라늄산화물과 반응하여 (우라늄+텅스텐) 산화물을 형성하면서 용융하는 현상이 관찰되었다. 액상의 (우라늄+텅스텐) 산화물도 액상의 WO_3 처럼 우라늄산화물의 결정립계를 따라서 침투하면서 퍼져나간다. 따라서 도 5와 유사한 소결체 내부조직을 얻게 된다.
- <45> 예비소결체를 열처리하는 조건은 산화성기체의 산소분압을 W와 WO_3 의 반응의 평형산소분압보다 높게 설정하고 온도를 1100℃ 이상으로 하면 가능하다.
- <46> 산화성기체의 산소분압을 조절하는 방법은 이산화탄소 또는 수증기를 사용하거나 혹은 이산화탄소와 일산화탄소의 혼합비, 수소와 수증기의 혼합비, 수소와 이산화탄소의 혼합비, 불활성기체 또는 질소와 산소의 혼합비를 조절하는 방법 중의 하나 이상이 사용된다.
- <47> 마지막으로, 단계 4에서 상기 액상망이 함유된 예비소결체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 고상의 텅스텐 망을 포함한 핵연료소결체를 제조한다. 이때, 가열온도는 1,100~2,000℃가 바람직하다. 상기 액상 망을 갖는 소결체를 환원성 기체 분위기에서 환원하면 액상의 텅스텐 산화물이 텅스텐으로 환원되고 따라서 고상의 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체를 제조한다. 상기 환원성 기체분위기의 산소분압은 도 4에 나타낸 W와 WO_2 반응의 평형산소분압보다 낮은 값이 바람직하다. 환원성기체로는 수소기체를 사용하거나 또는 수소에 불활성기체, 이산화탄소, 수증기, 일산화탄소가 함유된 혼합기체를 사용한다.
- <48> (2) 둘째로, 단계 1에서 중심에 텅스텐 또는 텅스텐 산화물이 배치되고, 그 주위 영역에 핵연료 분말이 배치된 형태로 성형체를 제조한다. 이 후 상기 성형체를 상기 서술된 단계 2~4와 동일한 방법으로 핵연료소결체를 제조한다. 상기 단계 2에서 제조한 예비 소결체는 중심

에 텅스텐 입자를 함유하며, 상기 단계 3에서 텅스텐이 텅스텐 산화물로 산화하고, 중심에 존재하던 액상의 텅스텐 산화물이 주위의 핵연료 결정립계로 침투하면서 액상망을 형성하게 된다. 그 후 상기 단계 4에서 텅스텐 산화물의 액상망이 텅스텐 망으로 환원되며, 그 결과 본 발명의 핵연료 소결체는 전체에 걸쳐서 텅스텐 망이 함유된 핵연료 소결체를 제조한다.

<49> (3) 셋째로, 단계 1에서 핵연료분말만을 압축성형한 후 그 위에 텅스텐 또는 텅스텐 산화물을 위치시켜 성형체를 제조하고, 단계 2에서 상기 성형체를 환원성 기체 분위기에서 가열하여 표면에 텅스텐 입자가 부착된 형태의 예비소결체를 제조한다. 이때, 텅스텐 산화물을 위치시키기 위해 덮개를 사용할 수 있다. 이 후 상기 예비소결체를 상기 서술된 단계 3~4와 동일한 방법으로 핵연료소결체를 제조한다. 상기 단계 2에서 제조된 예비소결체는 표면에 텅스텐 입자가 부착된 것으로, 상기 예비소결체가 단계 3에서 텅스텐 입자가 산화되고, 표면에 존재하던 액상의 텅스텐 산화물이 예비 소결체의 결정립계로 침투하면서 액상망이 소결체 전체에 걸쳐서 연속적으로 형성되게 된다. 마지막으로 단계 4에서 텅스텐 산화물의 액상망이 고상의 텅스텐 망으로 환원되며, 그 결과 핵연료 소결체는 전체에 걸쳐서 텅스텐 망이 함유된 핵연료 소결체를 제조한다.

<50> 상기 핵연료소결체 제조방법은 텅스텐 금속망을 소결체 전체에 걸쳐서 퍼뜨리는 것이 가능하고, 또한 상기 제조방법을 응용하면 소결체 일부 영역에만 퍼뜨리는 것도 가능하다. 일례로, 원주형 핵연료소결체의 내심에만 텅스텐 금속망을 함유하고 외부 링(ring)에는 텅스텐 금속망이 없는 소결체를 제조하거나 또는 반대로 외부 링에는 텅스텐 금속망을 함유하고 내심에는 금속망이 없는 핵연료소결체의 제조방법이 가능하다. 구체적으로 우라늄산화물 분말 및 우

라늄산화물과 텅스텐의 혼합분말을 각각 준비하고, 원주형 성형체의 내심에 상기 혼합분말을 배치하고 외부 링에 우라늄산화물 분말을 구분하여 배치하도록 성형체를 제조하고, 상기 성형체를 환원성기체 분위기에서 소결하여 예비소결체를 제조한다. 상기 예비소결체의 내심은 우라늄산화물 매트릭스(matrix)에 텅스텐 입자가 균일하게 분포한 형상이고 외부 링은 텅스텐이 없는 상태이다. 상기 예비소결체를 본 발명의 제조방법으로 산화성기체 분위기에서 열처리하면, 소결체의 내심에만 텅스텐 금속망이 발달하고, 반면 외부 링은 금속망이 형성되지 않게 된다. 성형체에서 두 종류 분말의 위치를 서로 바꾸면, 외부 링에 텅스텐 금속망이 내심에는 금속망이 형성되지 않게 된다.

<51> 텅스텐 금속망을 소결체의 일부 영역에 함유하는 또다른 일에는 우라늄산화물 분말 및 우라늄산화물과 텅스텐의 혼합분말을 각각 준비하고, 두 종류의 분말을 수백~수천 μm 크기의 과립으로 제조하고, 각각의 과립을 혼합하고 성형하여 성형체를 제조하고, 예비소결체를 제조한다. 상기 예비소결체의 내부조직은 텅스텐 입자가 균일하게 분산된 영역과 텅스텐이 없는 영역이 서로 섞여있고, 상기 예비소결체를 본 발명의 제조방법으로 산화성기체 분위기에서 열처리해서 얻는 소결체는 텅스텐 금속망이 구비된 영역과 금속망이 없는 영역이 구성된다.

<52> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다.

<53> 단, 하기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<54> <실시예 1> 핵연료소결체의 제조

<55> UO_{2+x} 분말 (O/U 비= 2.12)에 텅스텐 분말을 9 중량% 첨가하고 혼합하여 혼합분말을 제조한 후 얻어진 혼합분말을 원주형 성형틀에 장입하고 성형편치를 사용하여 상하로 3톤 (t/cm^2) 압력을 가하여 원주형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 1700℃ 수소기체 분위기에서 4 시간동안 소결하여 예비소결체를 제조하였다. 예비소결체를 이산화탄소 분위기에서 1480℃ 까지 가열한 후 1.5 시간 유지한 후 다시 수소기체 분위기에서 1650℃ 온도로 2시간 동안 환원하여 핵연료소결체를 제조하였다.

<56> <실험예 1> 핵연료소결체의 미세조직 측정

<57> 상기 실시예 1에서 제조된 핵연료소결체의 미세조직을 측정하기 위하여 광학 현미경을 이용하였으며, 배율은 200~500배로 하여 관찰하였다. 결과는 도2, 도 3 및 도 5에 나타내었다.

<58> 도 2은 상기 액상망이 함유된 핵연료 소결체를 환원성기체 분위기에서 열처리하여 얻어진 텅스텐 망을 함유한 핵연료소결체를 나타낸 것으로, 핵연료소결체의 내부에 텅스텐 금속망이 형성됨을 알 수 있으며, 상기 텅스텐 금속망이 열전도를 위한 통로 역할을 하게 됨을 알 수 있다.

<59> 도 3은 텅스텐 입자가 균일하게 분산된 예비 소결체를 나타낸 것으로, 예비소결체내에 텅스텐이 입자 형태로 분산되어 있어 텅스텐이 열전도의 통로가 되지 못하므로 열전도도가 별로 높아지지 않는다.

<60> 도 5는 상기 예비 소결체를 산화성기체 분위기에서 열처리하여 얻어진 액상의 텅스텐 산화물이 결정립계를 따라 연결되어 펼쳐진 액상망을 함유한 예비소결체를 나타낸 것으로, 다각

형 결정립과 결정립 사이에 WO_3 가 형성된 것을 볼 수 있으며, 액상망이 소결체 내부에 형성됨을 알 수 있다.

<61> <실험예 2> 핵연료소결체의 열확산도 측정

<62> 실시예 1에 따라서 제조한 소결체의 열확산도를 표 1에 예시하였다. 비교를 위해서 순수 UO_2 소결체의 열확산도를 함께 나타내었다.

<63> 【표 1】

텅스텐 망 함유 소결체의 열확산도

온도 (°C)	열확산도 ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$)		열확산도 향상 비율 (A/B)
	텅스텐 망 함유 UO_2 소결체 (A)	순수 UO_2 소결체 (B)	
22	5.271	3.617	1.46
200	4.450	2.772	1.61
400	3.282	1.945	1.69
600	2.629	1.487	1.77
800	2.239	1.238	1.81
1000	1.978	1.085	1.82
1200	1.778	0.956	1.86
1400	1.619	0.879	1.84

<64> 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명의 텅스텐 망을 함유한 UO_2 소결체의 순수 UO_2 소결체 대비 열확산도가 70~80% 향상됨을 알 수 있다. 구체적으로 22~1,200°C의 온도에서 열확산도 향상비율(A/B)이 1.46~1.86으로, 온도가 높을수록 열확산도 향상비율이 높으며, 최대 1,200°C에서 최대열확산도 향상비율을 나타내었다.

【발명의 효과】

<65> 상술한 바와 같이, 텅스텐이 핵연료 물질의 결정립계를 따라 망 형태를 유지하며 소결체 내부의 전체 또는 일부 영역에 형성된 핵연료소결체를 제조하여 핵연료소결체의 열전도도를 향상시킬 수 있어 원자로 연소 중 핵연료의 온도를 감소시키며 이로 인해 원자로의 안전성을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

핵연료 물질의 결정립과 텅스텐 금속망으로 이루어진 핵연료소결체.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐 금속망은 핵연료 물질의 결정립 사이에 존재하는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 핵연료 물질의 결정립이 텅스텐 금속망에 의해 서로 연결된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 금속망 하나의 직경은 5~500 μm 이고, 상기 금속망의 텅스텐 통로 두께가 0.1~20 μm 인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐의 함량이 핵연료소결체에 대하여 0.2~50 중량%인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 핵연료 물질이 우라늄 산화물; 또는 우라늄 산화물에 플루토늄 산화물, 토륨 산화물 및 가돌리니움 산화물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 산화물이 혼합된 물질인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐이 순수 텅스텐 또는 텅스텐 함량이 90 중량% 이상인 텅스텐 합금인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 상기 금속망이 핵연료소결체의 전부 또는 일부영역에 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 9】

제 8항에 있어서, 상기 금속망이 원주형상 소결체의 내심 또는 외부 링(ring)에 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 핵연료소결체.

【청구항 10】

핵연료 분말 및 텅스텐 또는 텅스텐 산화물로 이루어진 성형체를 제조하는 단계(단계 1);

상기 성형체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 텅스텐 입자가 분산된 예비 소결체를 제조하는 단계(단계 2);

상기 예비소결체를 산화성기체 분위기에서 가열하여 예비소결체에 텅스텐산화물의 액상망을 형성하는 단계(단계 3); 및

상기 액상망이 형성된 예비소결체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 고상의 텅스텐 금속망을 함유한 핵연료소결체를 제조하는 단계(단계 4)로 이루어진 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 11】

제 10항에 있어서, 상기 단계 1이 핵연료 분말에 텅스텐 또는 텅스텐 산화물을 첨가 및 혼합하여 혼합분말을 제조한 후 얻어진 혼합분말을 압축성형하여 성형체를 제조하는 것임을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 12】

제 10항에 있어서, 상기 단계 1이 중심에 텅스텐 또는 텅스텐 산화물이 배치되고, 그 주위 영역에 핵연료 분말이 배치된 형태로 성형체를 제조하는 것임을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 13】

제 10항에 있어서, 상기 단계 1이 핵연료 분말을 압축성형한 후 그 위에 텅스텐 또는 텅스텐 산화물을 위치시켜 성형체를 제조하는 것이고, 상기 단계 2가 상기 성형체를 환원성기체 분위기에서 가열하여 표면에 텅스텐 입자가 부착된 형태의 예비소결체를 제조하는 것임을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 14】

제 10항에 있어서, 상기 단계 2의 가열온도가 1100~2000℃인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 15】

제 10항에 있어서, 상기 환원성기체 분위기가 수소기체 분위기이거나; 또는 수소기체에 불활성기체, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 및 수증기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 기체가 혼합된 기체 분위기인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 16】

제 10항에 있어서, 상기 단계 3의 가열온도가 1100~1800℃인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 17】

제 10항에 있어서, 상기 산화성기체가 이산화탄소; 수증기; 이산화탄소와 일산화탄소의 혼합기체; 수소와 수증기의 혼합기체; 수소와 이산화탄소의 혼합기체; 불활성기체와 산소의 혼합기체; 또는 질소와 산소의 혼합기체인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 18】

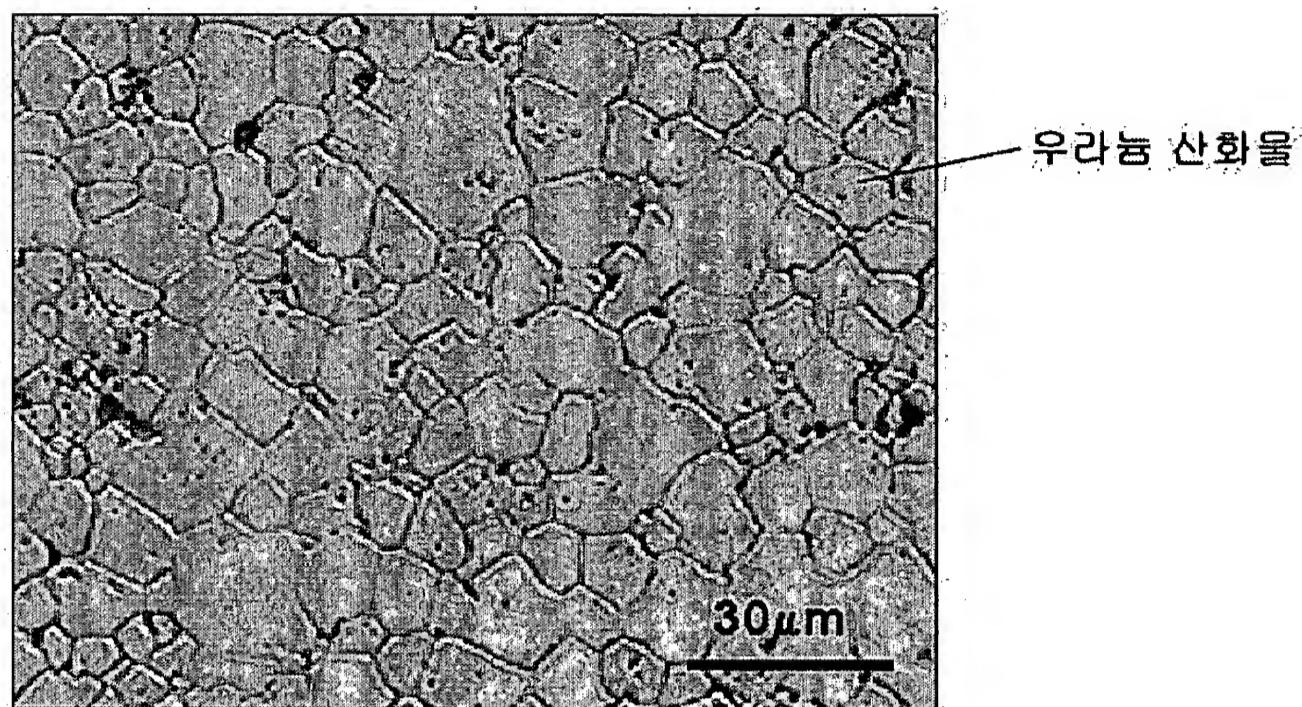
제 10항에 있어서, 상기 단계 4의 가열온도가 1100~2000℃인 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【청구항 19】

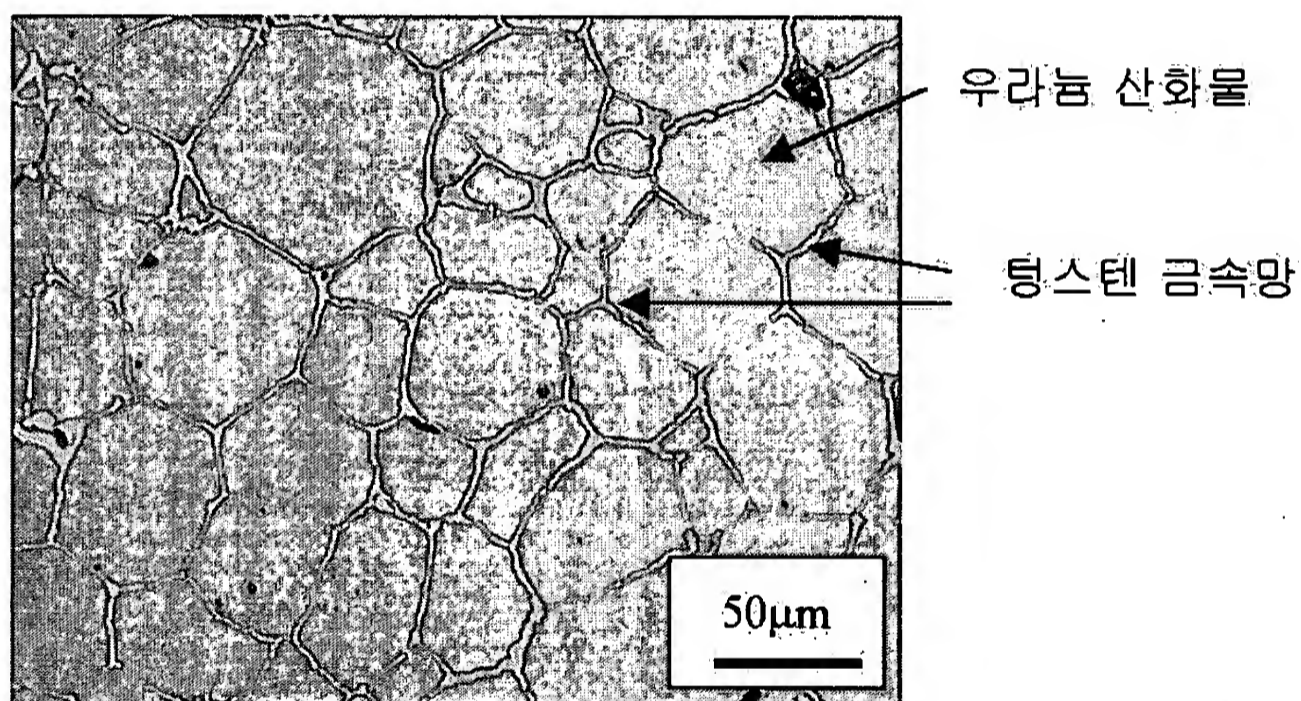
제 10항에 있어서, 상기 핵연료 분말이 우라늄 산화물; 또는 우라늄 산화물에 플루토늄 산화물, 토륨 산화물 및 가돌리니움 산화물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 산화물이 혼합된 것을 특징으로 하는 핵연료소결체의 제조방법.

【도면】

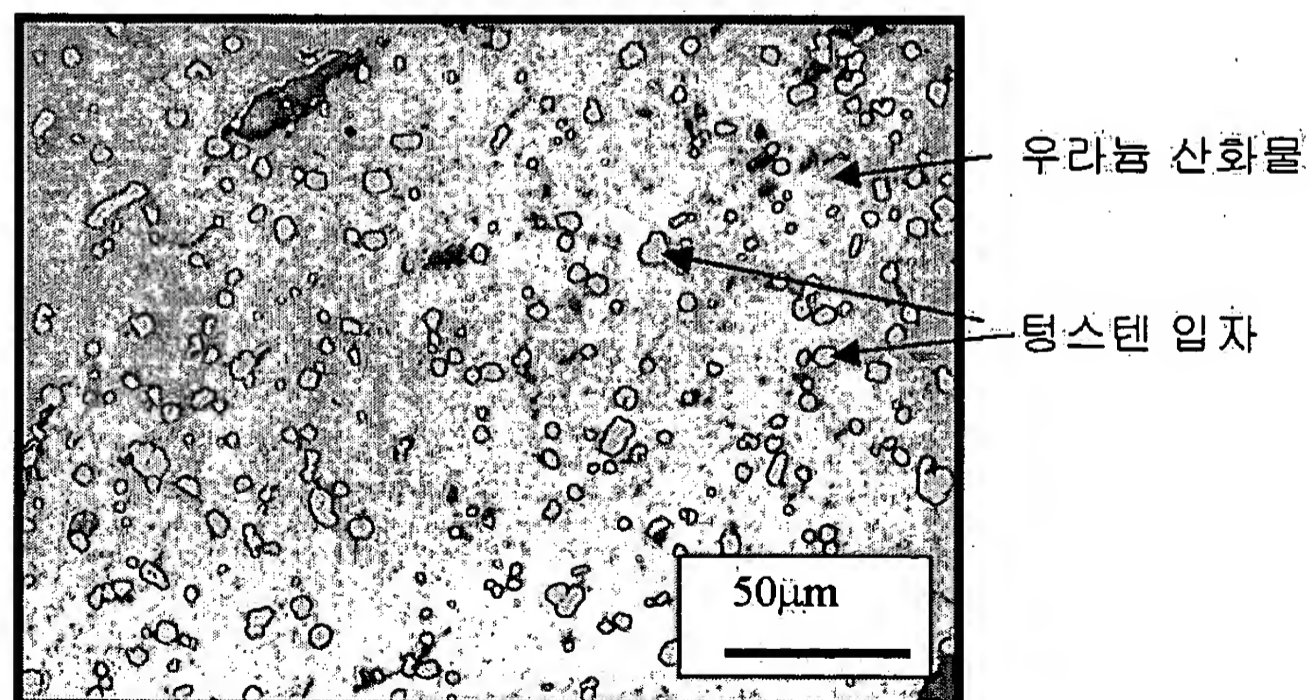
【도 1】



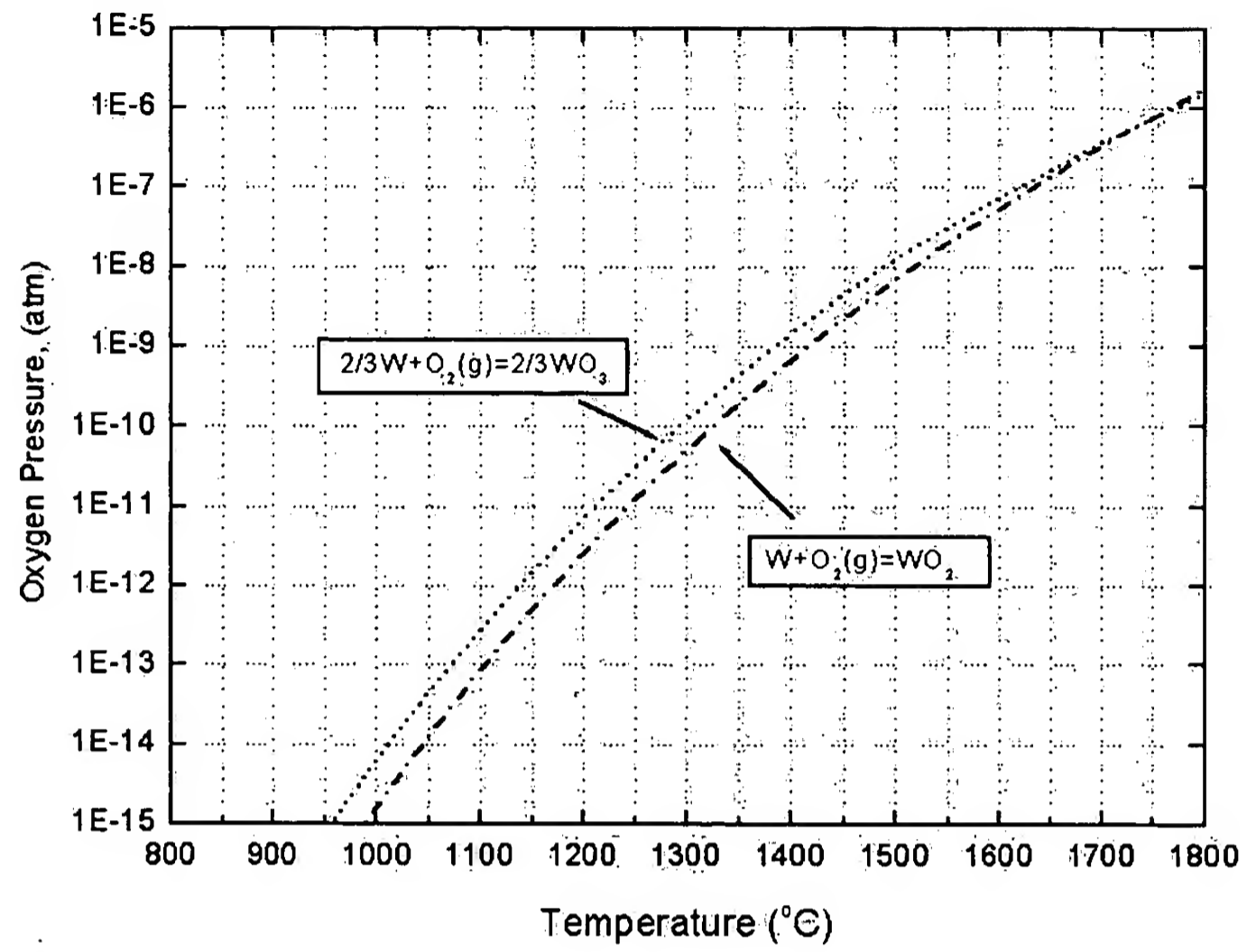
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

